

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07150359 A

(43) Date of publication of application: 13 . 06 . 95

(51) Int. Cl

C23C 16/44  
H01L 21/205

(21) Application number: 05329739

(71) Applicant: SAMUKO INTERNATL  
KENKYUSHO:KK

(22) Date of filing: 30 . 11 . 93

(72) Inventor: TSUJI OSAMU

(54) CVD DEVICE USING LIQUID STARTING MATERIAL

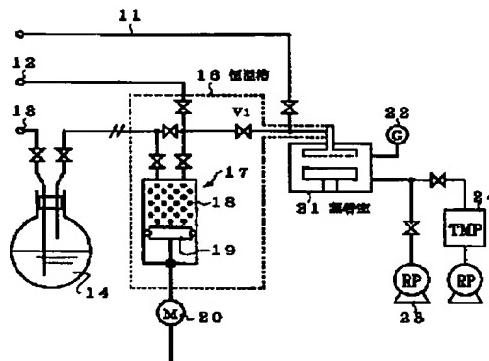
(57) Abstract:

PURPOSE: To rapidly form a homogeneous thin film by vaporizing the liquid starting material into a gaseous starting material in the vaporizer, accumulating the gaseous starting material in the gaseous starting material reserving section in an amount required for performing at least one vapor deposition and transferring the gaseous starting material from the reserving section to the vapor deposition chamber at the time of performing the vapor deposition.

CONSTITUTION: A carrier gas is bubbled into the liquid starting material 14 by drawing back the piston 19 of the gaseous starting material diffusion pump 17 in the thermostatic bath 16 through using the motor 20. Thus the gaseous starting material obtained by vaporizing the liquid starting material 14 is accumulated in the pumping chamber 18 of the gaseous starting material diffusion pump 17. The amount to be accumulated of the gaseous starting material is adjusted to that larger than the required amount for performing one vapor deposition. When the prescribed amount of the gaseous starting material is accumulated, the motor 20 is stopped and the gaseous starting material is maintained in the state for about several minutes to diffuse it in the pumping chamber 18 and to homogenize it. Thereafter, at the end of this prescribed maintaining time of the starting material, the valve 1

is opened, and the accumulated gaseous starting material is transferred at a constant flow rate to the vapor deposition chamber 21, that is evacuated to a high vacuum beforehand, by using the piston 19.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-150359

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 23 C 16/44

H 01 L 21/205

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平5-329739

(22)出願日

平成5年(1993)11月30日

(71)出願人 392022570

株式会社サムコインターナショナル研究所  
京都府京都市伏見区竹田田中宮町33番地

(72)発明者 辻理

京都市伏見区竹田田中宮町33番地 株式会  
社サムコインターナショナル研究所内

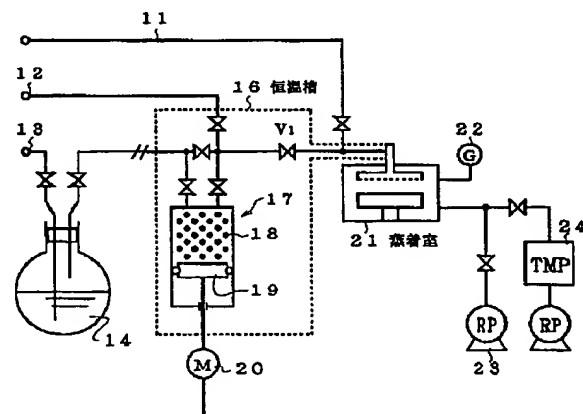
(74)代理人 弁理士 小林 良平

## (54)【発明の名称】 液体原料CVD装置

## (57)【要約】

【目的】 液体原料CVD装置において、迅速に、かつ、均一な成膜を行なうことができるようとする。

【構成】 原料気化装置で気化された原料を、少なくとも1回の蒸着に必要な量だけ、所定時間保持しておく原料ガス保持部を設け、試料に蒸着を行なう際は、原料ガス保持部に保持された原料ガスを所定の速度で蒸着室に送る。



## 【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 a)液体原料を気化する原料気化手段と、  
 b)原料気化手段で生成された原料ガスを、少なくとも1回の蒸着に必要な量だけ、所定時間保持しておく原料ガス保持手段と、  
 c)原料ガス保持手段に保持された原料ガスを、所定の速度で蒸着室に送る原料ガス送給手段と、  
 を備えることを特徴とする液体原料CVD装置。

- 【請求項2】 a)複数の液体原料を個別に気化する複数の原料気化手段と、  
 b)複数の原料気化手段で生成される複数の原料ガスをまとめ、少なくとも1回の蒸着に必要な量だけ、所定時間保持しておく原料ガス混合保持手段と、  
 c)原料ガス混合保持手段に保持された原料ガスを、所定の速度で蒸着室に送る原料ガス送給手段と、  
 を備えることを特徴とする液体原料CVD装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液体物質を原料とするCVD装置（化学蒸着装置）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】CVD装置は半導体等の薄膜形成に広く用いられているが、従来の気体原料ではなく、液体を原料とする液体原料CVD（液体ソースCVD）装置が最近注目されている。その理由は次の通りである。ますます高集積化が進むDRAMでは、回路内の電荷蓄積キャパシタンスの増加が必須要素である。この対策として、キャパシタ構造を複雑にして実効面積をかせぐという方法のみでは限界があるため、キャパシタの誘電体そのものを更に高誘電率の材料に切り替える必要がある。このため、五酸化タンタル（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）のような高誘電体膜や、更に誘電率の大きいチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、チタン酸バリウム・ストロンチウム（BST）のような強誘電体膜の利用が要望されるようになった。また、TEOS（Tetra-Ethyl Ortho Silicate）酸化膜は、これまでのモノシリコンやジクロロシリコンなどを用いて形成した膜では得られなかつ良好な段差被覆性（ステップカバーレージ）や密着性を有し、64Mピット以降のDRAMのような激しい段差を伴うプロセスでの層間絶縁膜の平坦化には不可欠であると考えられる。これらの膜原料のうち、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TEOS-SiO<sub>2</sub>はいずれも液体であるため、液体原料CVD装置の使用が適している。また、PZT、BST等の薄膜形成のための原料は固体であるが、それぞれ適当な溶媒を用いることにより溶液化することができ、これらも液体原料CVD装置を使用することにより蒸着材料として使用することができる。また、液体原料CVD装置では特殊高圧ガスを使用しないため、プロセスの安全確保を図ることができるという特長も有する。

【0003】液体原料CVD装置では、蒸着室内に送り

込む蒸着ガスを生成する方法として、図5に示す3種の方法が主に用いられる。図5(a)及び(b)は共にパブリング法と呼ばれ、液体原料62の内部でキャリヤガス(Ar、N<sub>2</sub>等)を噴出させ、気化を促進する方法である。このうち、図5(a)の方法ではマスフローコントローラ(MFC)61によりキャリヤガスの流量を制御し、図5(b)の方法では原料ガスの流量を制御する。図5(c)はベーキング法と呼ばれ、液体原料を加熱して蒸気を得る。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】例えばペンタエトキシタンタル(Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)の場合、その蒸気圧が低いため、気化するためには或る程度温度を上げざるを得ないが、加熱のみで適当な成膜速度が得られるまで温度を上げてしまうと熱分解を起こしてしまう。このような場合、パブリング法によらざるを得ない。常圧TEOS-O<sub>3</sub>の場合も同様である。一方、パブリング法では、原料温度、キャリヤの流量、原料タンク63の全圧の各パラメータを精度良く制御する必要があり、成膜の再現性という点でベーキング法に劣る。また、MFC61により制御されるのはキャリヤガス若しくはキャリヤガスを含んだ原料ガスの流量であり、蒸着室に導入される原料ガス自体の量については制御は行なわれていない。このため、被処理物(試料)の表面に形成される蒸着膜の特性が厚さ方向に不均一になるという欠点がある。特に、複数の液体原料を混合して蒸着室に送り、試料表面に複合膜を形成する場合、各原料の混合比が膜厚方向に変化するという問題が生じる。

【0005】本発明はこのような課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、迅速に、かつ、均一な成膜を行なうことができる液体原料CVD装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため成された本発明に係る液体原料CVD装置は、  
 a)液体原料を気化する原料気化手段と、  
 b)原料気化手段で生成された原料ガスを、少なくとも1回の蒸着に必要な量だけ、所定時間保持しておく原料ガス保持手段と、  
 c)原料ガス保持手段に保持された原料ガスを、所定の速度で蒸着室に送る原料ガス送給手段と、を備えることを特徴とする。

【0007】また、複数の液体原料の混合蒸着膜を生成する場合には、

- a)複数の液体原料を個別に気化する複数の原料気化手段と、  
 b)複数の原料気化手段で生成される複数の原料ガスをまとめ、少なくとも1回の蒸着に必要な量だけ、所定時間保持しておく原料ガス混合保持手段と、  
 c)原料ガス混合保持手段に保持された原料ガスを、所定

の速度で蒸着室に送る原料ガス送給手段と、を備えたものとする。

#### 【0008】

【作用】原料気化手段は、液体原料にキャリヤガスを吹き込んだり（バーリング）加熱したり（ベーキング）することにより液体原料を気化し、原料ガスを生成する。もちろん、原料気化手段はその他の方法で気化してもよい。原料ガス保持手段は、少なくとも1回の蒸着に必要な量の原料ガスを、所定時間だけ保持する。一般に、液体原料が気化される場合、その気化速度は時間的に一定でないことが多い。原料ガス保持手段はこのように時間的に不均一に生成される原料ガスを少なくとも1回の蒸着に必要な量だけまとめて保持することにより、原料ガスに十分な拡散の時間を与え、均一な原料ガスを作り出す。従って、原料ガス送給手段が原料ガス保持手段に保持されている原料ガスを、例えば一定の速度で蒸着室に送ることにより、一定速度の蒸着が行なわれ、蒸着膜の厚さ方向の特性が一定となる。また、原料ガスの送給速度を所定のプログラムで制御することにより、厚さ方向に所期の傾斜特性を有する蒸着膜を得ることもできる。

#### 【0009】

【実施例】本発明の一実施例である液体ソースCVD装置の構造及び動作を図1により説明する。本実施例の液体ソースCVD装置では、液体原料気化器と蒸着室との間に原料ガス拡散用のポンプ17を備えていることが特徴的である。まず、モータ20で原料ガス拡散用ポンプ17のピストン19を引きつつ、原料タンク内の液体原料14にキャリヤガス13（Ar、N<sub>2</sub>等）をバーリングする。これにより、気化された液体原料14は原料ガス拡散用ポンプ17のポンプ室18内に蓄積されてゆく。なお、液体原料の種類によっては、バーリングの際に加熱を行なってもよい。原料ガス拡散用ポンプ17内に蓄積する原料ガスの量は、蒸着室21において行なわれる1回の蒸着に必要な量（すなわち、蒸着室21の容積、圧力、蒸着時間等の蒸着条件より算出される原料ガスの総流量）よりも大きいものとしておく。例えば、蒸着室21に導入される原料ガスの流量が数十ml/分程度、処理時間が数分～数十分程度であるとすると、原料ガス拡散用ポンプ17としては、ポンプ室18の最大容積が数百ml～数リットル程度のものを用意しておけばよい。

【0010】1回の蒸着に必要な量以上の原料ガスがポンプ室18に蓄積された時点でもータ20を停止し、数分程度、そのままの状態で原料ガスをポンプ室18内に保持しておく。原料タンク内においてバーリングにより気化される場合、液体原料14の気化速度は時間的に必ずしも一定ではなく、生成された原料ガスの濃度は変動している。しかし、本実施例のように一旦ポンプ室18内で所定時間保持しておくことにより、原料ガス中の原料分子等はポンプ室18内で十分に拡散し、ポンプ室1

8内の原料ガスは均質化される。

【0011】蒸着室21は、ロータリポンプ（RP）23及びターボ分子ポンプ（TMP）24により、予め高真空中に排気しておく。ポンプ室18内の所定時間の保持が終了した時点で、原料ガス拡散用ポンプ17と蒸着室21との間のバルブV1を開け、モータ20によりピストン19を一定速度で移動させる。これにより、ポンプ室18内の原料ガスは一定流量で蒸着室21内に供給される。

【0012】蒸着室21の詳細を図4に示す。原料ガスの導入路49は上部電極48内に設けられ、原料ガスは上部電極48の下部に設けられた多数の小孔51から蒸着室容器47内に放出される。蒸着室容器47内の圧力は圧力計22により常時検出され、所定の圧力が維持されるようにロータリポンプ23により排気口56から排気が行なわれる。試料53は下部電極54の上に置かれ、ヒータ55により所定の温度（500～800°C）に加熱される。これにより、試料53の表面に原料ガスが蒸着される。プラズマアシストが必要な場合は、この20状態でマッチング回路46を介して高周波電源45から上部電極48に高周波電力を供給する。なお、50は上部電極48と容器47とを絶縁するためのインシュレータ、52は容器47内の原料ガスの流れを均一にするための補助リングである。

【0013】原料ガスを保持するポンプ室18及びそこから蒸着室21までの通路、バルブ等は恒温槽16に入れ、100～250°C程度の温度に保持しておく。これにより、原料ガスの凝縮を防止し、蒸着室21に導入される原料ガスの濃度変化及びバルブ等の詰まりを防止する。

【0014】なお、12は希釈ガス供給源であり、必要に応じてポンプ室18内の原料ガスをAr、N<sub>2</sub>等で希釈するために用意されている。また、11は、原料の種類を変更する際に旧原料ガスを放出するためのバージラインである。

【0015】液体原料の気化装置としては、図1に示したバーリング方式のもの他に、図2に示すようなベーキング方式のものも用いることができる。図2の装置では、キャリヤガス源32からキャリヤガスを気化室35内に導入しつつ、マイクロシリジンジ33により液体原料を気化室35内に注入し、ヒータ36で加熱する。この場合も、気化された原料は所定量（1回の蒸着に必要な量以上）となるまでポンプ室18に蓄積され、所定時間保持される。

【0016】図1の装置において、第1の液体原料を収納した原料タンクを17に接続し、原料ガスをポンプ室18に蓄積した後、第2の液体原料を収納した原料タンクを17に接続し、同様に原料ガスをポンプ室18に送り込むことにより、混合原料ガスを得ることができる。

50 本実施例に係る液体ソースCVD装置では、このように

して別個に生成された原料ガスを一旦ポンプ室18内に蓄積し、所定時間保持するため、両原料ガスは互いに十分に拡散し、混合される。従って、蒸着室21に供給される原料ガスは均質なものとなり、均質な蒸着膜が得られる。

【0017】また、図3に示すように、複数の気化装置41、42を並列に複数設け、各原料ガスを同時にポンプ室18に送り込むようにしてもよい。

【0018】

【発明の効果】本発明に係る液体原料CVD装置では、気化された原料を一旦保持し、拡散時間を与えるため、原料ガスが予め十分に均質化される。そして、その後、均質化された原料ガスを自立的に蒸着室に送るため、均一な蒸着膜を得ることができ、或いは蒸着膜の構成を精密に制御することができる。特に、複数の原料を用いる場合に、その混合比を時間的に一定とすることができるため、組成ムラのない混合蒸着膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例である液体ソースCVD装置全体の概略構成図。

【図2】 実施例の液体ソースCVD装置の液体原料気\*

\* 化装置部分の概略構成図。

【図3】 本発明の別の実施例である複数原料液体ソースCVD装置の液体原料気化装置部分の概略構成図。

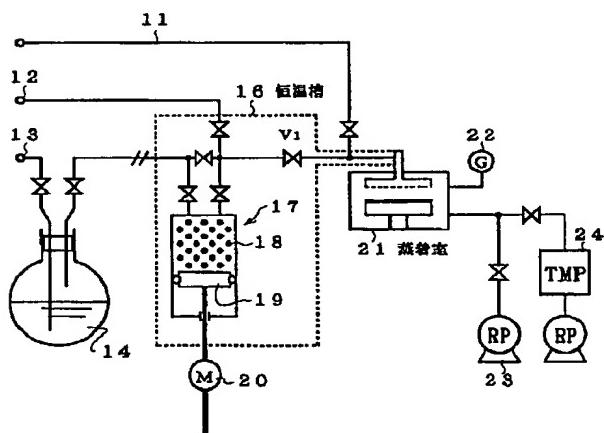
【図4】 実施例の液体ソースCVD装置の蒸着室部分の概略構成図。

【図5】 従来の液体ソースCVD装置における液体原料を気化する方法の説明図。

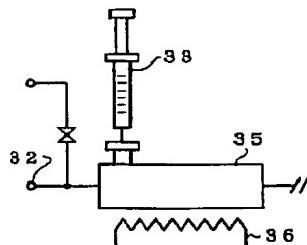
【符号の説明】

11	…バージライン	12	…希釈ガス源
12	…キャリヤガス源	14	…液体原料
13	…恒温槽	16	…ポンプ室
14	…原料ガス拡散用ポンプ	18	…ビストン
M	…モータ	20	…蒸着室
20	…圧力計	22	…ロータリポンプ
21	…キャリヤガス源	32	…マイクロシリジ
22	…気化室	35	…ヒータ
23	…気化装置	43	…マスフロ
24	…一コントローラ	44	…

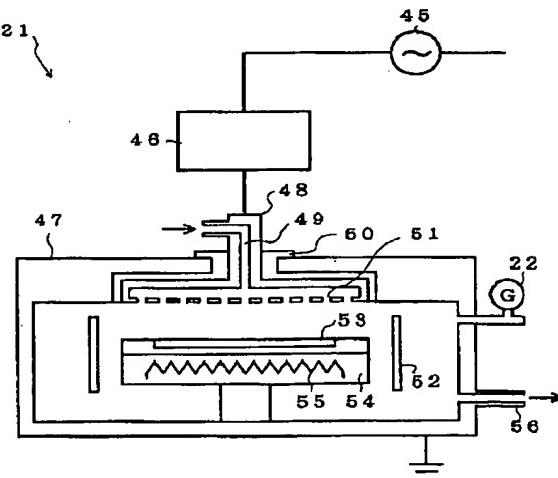
【図1】



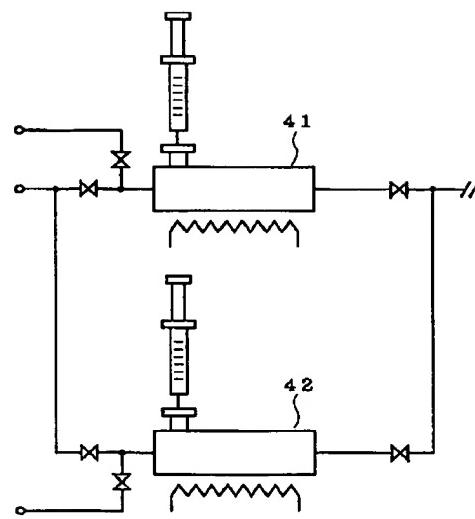
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

